N° D'ORDRE :
222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LUCIEN ERICHOMOVITCH

1re THÈSE. — CONDENSATION DES HALOGÉNO- ET DES HYDROXY-ALDÉHYDES AVEC L'ESTER OXALACÉTIQUE. ESTERS γ-HALOGÉNO-ALCOYL-α-CÉTO-γ-BUTYROLACTONE-β-CARBOXYLIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Mars 1948 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **ERICHOMOVITCH**.
Prénom : **Lucien.**

Date de la soutenance : 8 mars 1948.
Numéro d'ordre : 222.

ERICHOMOVITCH (Lucien). — Condensation des halogéno- et des hydroxy-aldéhydes avec l'ester oxalacétique. Esters γ-halogéno-alcoyl-α céto-γ-butyrolactone-β carboxyliques. *Paris,* Masson, 1950. In-8°, 22 p.

Th. Ing. Doc. Paris. 1948. N° 222.

ERICHOMOVITCH (Lucien). — Condensation des halogéno- et des hydroxy-aldéhydes avec l'ester oxalacétique. Esters γ-halogéno-alcoyl-α céto-γ-butyrolactone-β-carboxyliques. *Paris,* Masson, 1950. In-8°, 22 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1948. N° 222.

ERICHOMOVITCH (Lucien). — Condensation des halogéno- et des hydroxy-aldéhydes avec l'ester oxalacétique. Esters γ-halogéno-alcoyl-α céto-γ-butyrolactone-β-carboxyliques. *Paris,* Masson, 1950. In-8°, 22 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1948, N° 222.

ERICHOMOVITCH (Lucien). — Condensation des halogéno- et des hydroxy-aldéhydes avec l'ester oxalacétique. Esters γ-halogéno-alcoyl α céto-γ-butyrolactone-β-carboxyliques. *Paris,* Masson, 1950. In-8°, 22 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1948. N° 222.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543514_0043

N° D'ORDRE :
222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LUCIEN ERICHOMOVITCH

1re THÈSE. — CONDENSATION DES HALOGÉNO- ET DES HYDROXY-ALDÉHYDES AVEC L'ESTER OXALACÉTIQUE. ESTERS γ-HALOGÉNO-ALCOYL-α-CÉTO-γ-BUTYROLACTONE-β-CARBOXYLIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Mars 1948 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T Botanique.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T Géologie.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.
JOB	T Chimie générale.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T Mécanique appliquée.
COMBES.....	T Physiologie végétale.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T Chimie minérale.
LAUGIER	T Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T Technique aeronautique.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T Hautes températures.
CHAZY	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT	T Chimie appliquée.
CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T Théories chimiques.
VALIRON	T Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.	T Geographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T Botanique.
CABANNES	T Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T Chimie.
WYART.....	Minéralogie.
TEISSIER.....	T Zoologie.
MANGENOT.....	T Biologie végétale.
P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.
MONNIER	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	Géologie.
ROCARD.....	T Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FAVARD.....	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
COULOMB	T Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P.C.B.).
A. CHRÉTIEN	Chimie (P. C. B.).
P. DRACH.....	Zoologie.
KASTLER..	Physique.
CHATELET	T Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T Génétique.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.
BAUER.....	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.
LUCAS.....	Physique.
MAX MORAND.....	Physique.
ARNULF	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....	Physique.
FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie Biologique.
LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
QUENEY.....	Météorologie et dynamique atmosphérique.

Secretaire..... ..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Mon Maitre

Monsieur Henry GAULT
Professeur à la Sorbonne.

Hommage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage de vive affection.

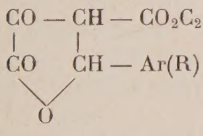
CONDENSATION DES HALOGÉNO- ET DES HYDROXY-ALDÉHYDES AVEC L'ESTER OXALACÉTIQUE

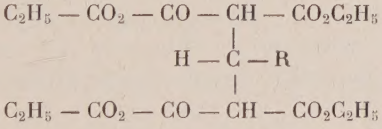
ESTERS γ-HALOGÉNO-ALCOYL-α-CÉTO-γ-BUTYROLACTONE-β-CARBOXYLIQUES

Par L. ERICHOMOVITCH

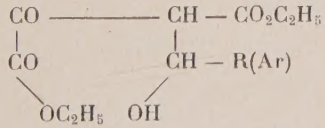
INTRODUCTION

Les travaux antérieurs à l'année 1943 ont montré que la condensation de l'ester oxalacétique avec les aldéhydes engendre, dans le cas des aldéhydes aromatiques, des esters aryl-cétobutyrolactones carboxyliques et, dans le cas des aldéhydes acycliques, suivant les conditions expérimentales suivies, soit des esters alcoylidène-*bis*-oxalacétiques, soit, aussi, des esters alcoyl-cétobutyrolactone-carboxyliques :





Chacune de ces deux réactions de condensation de l'ester oxalacétique apparaît comme la somme de deux réactions consécutives. La première est vraisemblablement une réaction de fixation de l'aldéhyde à l'état d'hydrate qui s'établissant entre une molécule d'aldéhyde et une seule molécule d'ester oxalacétique engendre le cétol instable de formule générale :

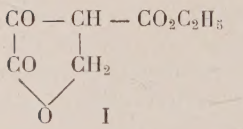


Le cétol correspondant à un aldéhyde aromatique se lactonise spontanément en ester aryl-cétobutyrolactone-carboxylique, tandis que le cétol correspondant à un aldéhyde acyclique peut, soit donner lieu à cette même réaction de lactonisation génératrice d'ester alcoyl-cétobutyrolactone-carboxylique, soit, dans des conditions expérimentales différentes, se fixer sur une deuxième molécule d'ester oxalacétique avec formation d'ester alcoylidène-*bis*-oxalacétique.

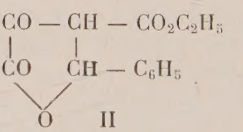
Le mode de préparation des esters cétobutyrolactone-carboxyliques (cétoparaconiques) par condensation des aldéhydes avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique est applicable à l'obtention des esters alcoyl-cétoparaconiques halogénés dans la chaîne latérale. Il suffit, les conditions opératoires étant sensiblement identiques, de substituer aux aldéhydes acycliques ou aromatiques, les aldéhydes acycliques renfermant dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'halogène.

Ce mode de préparation des esters cétobutyrolactone carboxyliques est encore applicable à l'obtention des esters hydroxy-alcoyl-cétoparaconiques qui prennent effectivement naissance par condensation des aldéhydes-alcools avec l'ester oxalacétique.

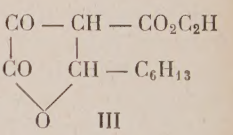
Le but principal de notre étude était, en rapprochant le résultat de nos recherches de ceux obtenus par H. Gault et R. Durand et G. Fischhof (Ester cétoparaconique I), J. Suprin (Ester phényl-cétoparaconique II) et R. Ritter (Ester hexyl-cétoparaconique III) :



I



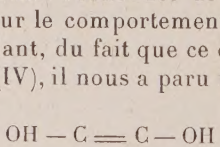
II



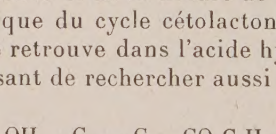
III

de déterminer l'influence de la présence et de la nature de la chaîne latérale sur le comportement chimique du cycle cétolactonique (V).

Cependant, du fait que ce cycle se retrouve dans l'acide hydroxytétronique (IV), il nous a paru intéressant de rechercher aussi un mode



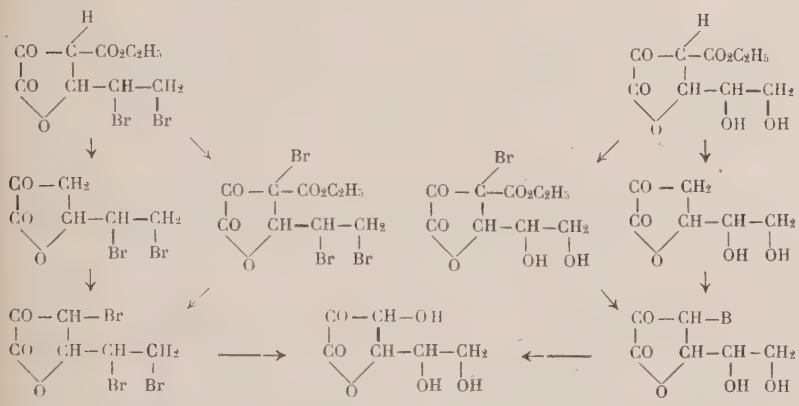
IV



V

d'introduction du groupe hydroxyle sur l'atome de carbone du cycle cétoparaconique en vue d'obtenir des hydroxy-cétobutyrolactones renfermant des chaînes latérales halogénées ou hydroxylées. Nous pou-

vions ainsi espérer aboutir, entre autres, à l'acide ascorbique lui-même par l'une ou l'autre des réactions suivantes :



Toutefois, malgré l'intérêt de cette étude, nous n'avons pu, pour des raisons surtout de matières premières, la mener à bonne fin et nous avons surtout orienté nos recherches vers l'étude du terme le plus facilement accessible de la série : l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, produit de condensation du chloral avec l'ester oxalacétique.

Notre exposé comprend donc deux parties.

PREMIÈRE PARTIE

La première partie se subdivise en deux chapitres :

I. — **Les esters alcoyl-cétoparaconiques halogénés dans la chaîne latérale.**

Ester trichlorométhyl-cétoparaconique,
Ester monochlorométhyl-cétoparaconique,
Ester dibromo-1-2 éthyl-cétoparaconique.

II. — **Les esters alcoyl-cétoparaconiques hydroxylés dans la chaîne latérale.**

Ester hydroxy-méthyl-cétoparaconique,
Ester dihydroxy-1-2 éthyl-cétoparaconique.

DEUXIÈME PARTIE

La deuxième partie, consacrée exclusivement à l'étude chimique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique comporte également deux chapitres :

I. — **Recherches en vue de l'introduction du groupe hydroxyle sur l'atome de carbone β de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes :**

a) *Méthode directe :* Fixation de l'eau oxygénée. Fixation de l'acide hypochloreux.

b) *Méthode indirecte :* Substitution de l'atome d'hydrogène en β par un atome d'halogène, puis substitution de cet atome d'halogène par un groupe hydroxyle.

II. — **Recherches relatives à l'obtention et à l'étude de la trichlorométhyl-cétobutyrolactone :**

A. — Etude de la décarboxylation de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

B. — Essai d'halogénation de la trichlorométhylcétobutyrolactone et de substitution du groupe hydroxyle à l'atome d'halogène.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée sous la Direction de M. Henry Gault, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître toute ma reconnaissance pour l'accueil cordial que j'ai trouvé dans son laboratoire et pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé mes recherches. J'adresse tous mes remerciements à MM. les Professeurs Chrétien et Champetier, de la Faculté des Sciences de Paris, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle m'a permis de réaliser le présent travail.

PREMIÈRE PARTIE

I. — LES ESTERS ALCOYL-CÉTOPARACONIQUES HALOGÉNÉS DANS LA CHAINE LATÉRALE

a) Ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

$$CCl_3(C_3O_3H) \rangle CH - CO_2C_2H_5 \text{ (M : 289,5).}$$

Cet ester est le produit de la condensation du chloral avec l'ester oxalacétique mis en œuvre sous forme d'énolate de potassium. Cette réaction illustre remarquablement la théorie de H. Gault selon laquelle les aldéhydes réagissent avec les composés énoliques sous leur forme d'hydrates, puisqu'elle s'effectue, en effet, avec l'hydrate de chloral, hydrate d'aldéhyde parfaitement défini. On utilise comme matière première l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique préparé suivant la technique de H. Gault et une solution de chloral à 33 o/o.

On dissout 80 g. (0,6 mol.) de chloral anhydre dans 160 g. d'eau. Dans la solution ramenée et maintenue à la température ordinaire et agitée mécaniquement, on verse par petites portions une bouillie de 113 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (0,5 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate que chaque fraction se dissout dans la solution de chloral. Après avoir ajouté tout l'énolate oxalacétique, on obtient une solution limpide qui commence à se troubler et laisse peu à peu précipiter un solide. On essore et lave avec un peu d'eau. On obtient ainsi un sel très blanc (290 g.). Ce sel conduisant par acidification (HCl à 50 o/o) à l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (F. 116°) est donc l'énolate de potassium correspondant. Le filtrat est traité par HCl à 50 o/o. Il se forme tout d'abord une huile qui, peu à peu, se solidifie en un produit cristallin que l'on essore et lave avec un peu d'eau pour éliminer HCl et qui est lui-même l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique. Le rendement global de l'opération par rapport à l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique mis en œuvre est de 85 o/o.

Titrimétrie : Tr. o/o : M, 288,8. — Calc. pour $C_8H_7O_5Cl_3$: 289,5.
Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 36,2. — Calc. pour $C_8H_7O_5Cl_3$: 36,8.

Remarque. — Contrairement aux résultats obtenus par H. Gault, R. Durand et G. Fischhof qui ont isolé, au cours de la condensation de l'énolate oxalacétique de potassium avec le formol, le produit de fixa-

tion de deux molécules de formaldéhyde (ester dihydroxyméthyl cétoparaconique), nous n'avons observé dans la réaction de condensation du chloral que la formation d'un seul produit de fixation, l'ester trichlorométhyl cétoparaconique.

b) Ester monochlorométhyl-cétoparaconique.

$CH_2Cl(C_3O_3H)CH - CO_2C_2H_5$: 220,5.

Cet ester se forme par condensation du monochloracétaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On dissout 41 g. de monochloracétaldéhyde (0,6 mol.) dans 80 g. d'eau et verse par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 113 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate que chaque portion se dissout, tandis que le liquide prend une coloration rose. Vers la fin de l'addition, on observe dans la solution homogène obtenue une faible précipitation d'un produit blanc, précipitation d'ailleurs bien plus faible que dans le cas du chloral. Par essorage, on recueille 5 g. de ce produit qui n'est autre que l'énolate de potassium de l'ester monochlorométhyl-cétoparaconique. On acidifie le filtrat par HCl à 50 o/o. Il se sépare une huile (110 g.) qui ne se solidifie pas et que l'on dissout dans l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau pour enlever l'HCl restant, puis séchée sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on obtient une huile indistillable sous pression réduite et qui se décompose avec libération d'HCl. Elle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge intense, fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et, soluble dans l'alcool et les solvants organiques, est insoluble dans l'eau. Pour identifier le produit, nous avons préparé la *phénylhydrazone* correspondante qui fond à 142°.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 9,5. — Calc. pour $C_{14}H_{15}O_4NCl$: 9.
Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 12,6. — Calc. pour $C_{14}H_{15}O_4NCl$: 11,8.

c) Ester dibromo-1-2 éthyl-cétoparaconique.

$CH_2Br - CHBr(C_3HO_3) - CHCO_2C_2H_5$.

Cet ester prend naissance par condensation de l'aldéhyde dibromo-2-3 propionique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On met en suspension 120 g. (0,6 mol.) d'aldéhyde dibromo-2-3 propionique dans 240 g. d'eau (solution à 33 o/o). On agite mécaniquement et verse par fractions une bouillie de 113 g. d'énolate oxala-

cétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate, à chaque addition, une dissolution presque immédiate de l'énolate oxalacétique dans la couche huileuse inférieure qui devient de plus en plus visqueuse. On décante la couche aqueuse qui ne renferme plus d'énolate oxalacétique et extrait l'huile épaisse à l'éther. Tout se solubilise. L'énolate oxalacétique a donc disparu puisqu'il est lui-même insoluble dans l'éther. Il est bon de remarquer que dans ce cas l'énolate paraconique est soluble dans l'éther ; il se peut d'ailleurs que cette solubilité soit facilitée par la présence dans l'éther, d'aldéhyde dibromo-2-3 propionique non entré en réaction. On acidifie la solution éthérée, lave à l'eau pour éliminer l'acide et sèche sur sulfate de sodium. On chasse ensuite l'éther et recueille une huile brune, très visqueuse et indistillable, qui fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et donne une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer. Tous nos essais de préparation d'une phénylhydrazone sont restés infructueux. D'autre part, nous n'avons pu analyser l'huile elle-même, car elle contient en plus de l'ester dibromo-éthyl-cétobutyrolactone-carboxylique, l'aldéhyde dibromo-2-3 propionique non entré en réaction.

II. — LES ESTERS ALCOYL-CÉTOPARACONIQUES HYDROXYLES DANS LA CHAINE LATÉRALE

a) Ester hydroxyméthyl-cétoparaconique.

$$CH_2OH(C_3HO_3)CH - CO_2C_2H_5 = 202.$$

Cet ester se forme par condensation de l'aldéhyde glycolique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On dissout 33 g. d'aldéhyde glycolique (un peu plus d'une 1/2 mol.) dans 66 g. d'eau, et verse par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 113 g. d'énolate oxalacétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. Comme dans le cas du chloral, chaque portion se dissout. A la fin de l'addition, une faible précipitation se produit (5 g.). On acidifie le filtrat par HCl à 50 o/o. Il ne se produit aucune séparation On évapore le liquide à sec sous vide. Il reste en fin d'opération une huile brune que l'on reprend par un peu d'eau. On évapore à nouveau à sec, sous vide, la solution aqueuse formée de façon à éliminer toute trace d'HCl. On obtient ainsi finalement une huile brunâtre, très visqueuse indistillable sous 15 mm. et très soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool. Elle donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer et fait effervescence avec le bicarbonate de potassium, ce qui établit sa structure

énolique. En solution aqueuse, elle fixe facilement le brome en donnant une huile insoluble dans l'eau qui, libérant de l'acide oxalique par action de la soude à 5 o/o à froid, est donc un ester bromo-cétoparaconique (voir p. 12). Nous sommes donc bien en présence de l'ester hydroxyméthyl-cétoparaconique. La fonction alcool de la chaîne latérale augmente considérablement la solubilité des esters cétoparaconiques dans l'eau.

b) **Ester dihydroxy-1-2 éthyl-cétoparaconique.**

$$CH_2OH — CHOH — (C_3HO_3)CH — CO_2C_2H_5.$$

Cet ester se prépare en condensant l'énolate oxalacétique de potassium avec l'aldéhyde glycérique. A une solution aqueuse à 33 o/o de 33 g. d'aldéhyde glycérique (un peu plus de 1/3 de mol.), on ajoute par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 75 g. d'énolate oxalacétique (1/3 de mol.) dans 130 g. d'eau. Chaque portion se dissout immédiatement et la fin de l'addition n'est marquée par aucune précipitation. On acidifie par de l'acide à 50 o/o et évapore à sec comme précédemment. Il reste une huile brune, très sirupeuse, soluble dans l'eau et l'alcool, donnant une coloration rouge avec le perchlorure de fer et faisant effervescence avec le bicarbonate de potassium, ce qui fixe sa structure énolique. Sous l'action du brome en solution aqueuse, il se précipite une huile qui, traitée par une solution de soude à 5 o/o, libère de l'acide oxalique. Nous sommes donc conduit à admettre qu'il y a eu tout d'abord formation d'un ester bromo-cétoparaconique (voir p. 12), dont le cycle s'est ouvert par double hydrolyse avec formation d'ester dihydroxy-1-2 éthyl-α-bromacrylique.

DEUXIÈME PARTIE

I. — RECHERCHES EN VUE DE L'OBTENTION DE L'ESTER TRICHLORORÉTHYL HYDROXY-3 CÉTOPARACONIQUE

Nous avons mis en œuvre les deux méthodes suivantes :

1. — Méthode directe par fixation sur la double liaison énolique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique,
   a) de l'eau oxygénée,
   b) de l'hypochlorite de sodium.

2. — Méthode indirecte par introduction d'un atome d'halogène à l'atome d'H en β de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, puis substitution de cet atome d'halogène par un groupe hydroxyle.

1. — Méthode directe.

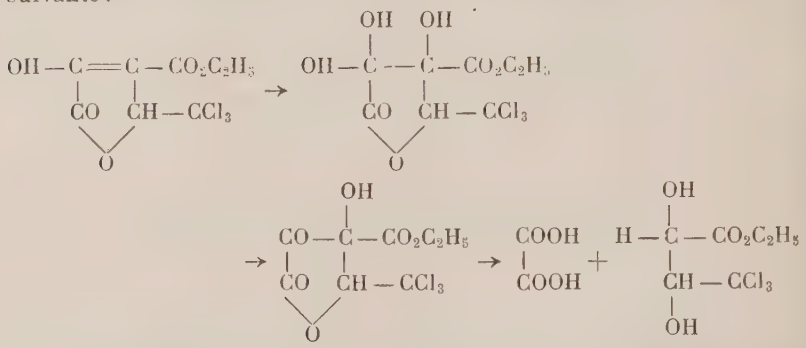
1. — Fixation de l'eau oxygénée sur la double liaison énolique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

Dans de nombreux cas, l'eau oxygénée se fixe sur les doubles liaisons avec formation de glycols. L'ester trichlorométhyl-cétoparaconique renfermant une double liaison énolique, il nous a paru intéressant d'étudier la réaction d'addition qu'il donne avec l'eau oxygénée et qui pourrait conduire directement à l'ester trichlorométhyl-hydroxy-cétoparaconique :

$$OH-C=C-CO_2C_2H_5 \quad (OH)_2C-COH-CO_2C_2H_5 \quad CO-COH-CO_2C_2H_5.$$

Malheureusement, nos essais ne nous ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. On verse 100 cm³ d'eau oxygénée à 120 volumes sur 29 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/10 de mol.) et chauffe le mélange au bain-marie. On recueille les gaz qui se dégagent. Vers 70°, le dégagement d'oxygène commence et l'on constate que l'ester solide devient peu à peu pâteux, puis se liquéfie. On laisse au bain-marie jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, soit environ 6 heures. Par refroidissement, il y a séparation de deux couches liquides que l'on décante. La couche supérieure est constituée uniquement par de l'eau. La couche inférieure huileuse est reprise à l'éther. On lave la solution éthérée à l'eau, puis sèche sur sulfate de sodium anhydre, et évapore ensuite l'éther. Il reste une huile jaune clair, très mobile (20 g.) qui distille sous 30 mm. entre 145 et 150° et dont l'étude est reportée page 10. Elle est neutre et ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Un essai à la toile de cuivre indique la présence de chlore. Abandonnée plusieurs jours à l'air, cette huile ne cristallise pas. Le volume de gaz carbonique libéré au cours de la réaction (4 litres) correspond à la décomposition totale de l'acide oxalique formé. La formation de ce dernier ne peut être attribuée qu'à une rupture du cycle cétoparaconique par double hydrolyse, rupture qui n'a pu se produire que par l'apparition d'un élément nouveau augmentant la fragilité du cycle. En effet, l'action de l'eau bouillante seule sur l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique ne suffit pas à provoquer la rupture du cycle. Il faut

donc, dans ce cas, admettre que l'eau oxygénée réagit de la manière suivante :



L'ester di-hydroxy-1-2 trichlorométhylpropionique est susceptible de se déshydrater dans les conditions mêmes où il se forme, soit en ester trichlorométhyl-acétylacétique, soit en ester trichlorométhyl-pyruvique :

$$\text{I} \begin{cases} C_2H_5O_2C - CHOH - CHOH - CCl_3 \rightarrow C_2H_5O_2C - CH = COH - CCl_3 \\ \qquad\qquad C_2H_5CO_2 - CH_2 - CO - CCl_3. \end{cases}$$

$$\text{II} \begin{cases} C_2H_5O_2C - CHOH - CHOH - CCl_3 \rightarrow C_2H_5O_2C - COH = CH - CCl_3 \\ \qquad\qquad C_2H_5O_2C - CO - CH_2 - CCl_3. \end{cases}$$

L'ester II est α-cétonique et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, de même que l'huile passant à distillation entre 140 et 150°, sous 30 mm., et qui a donné les résultats analytiques suivants :

Dosage de C, H, Cl : Tr. o/o : C, 31,6-30,6. — Calc. pour $C_6H_7O_3Cl_3$: 30,8. — Tr. o/o : H, 2,74-3,2. — Calc. pour $C_6H_7O_3Cl_3$: 3. — Tr. o/o : Cl, 44,7. Calc. pour $C_6H_7O_3Cl_3$: 45,5.

Masse moléculaire (cryoscopie acide acétique) : Tr. o/o : M, 237-233. — Calc. : 233,5.

Le produit final d'action de l'eau oxygénée est donc l'ester trichlorométhyl-pyruvique.

2. — Fixation de l'acide hypochloreux sur la double liaison énolique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

On sait que l'acide hypochloreux se fixe facilement sur les doubles liaisons éthyléniques. Cette addition suit généralement la règle de Markovnikoff, le groupe hydroxyle se fixant sur le carbone le plus substitué. Dans le cas de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, nous ne pouvons appliquer cette règle puisque les deux atomes de

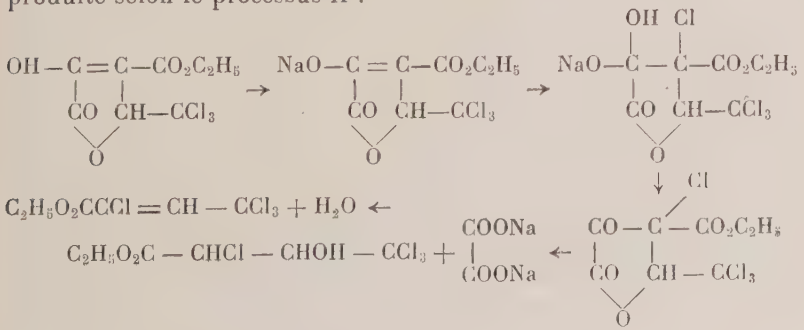
carbone sont également substitués. L'addition peut se faire suivant deux processus différents :

I $OH-C=C-CO_2C_2H_5$ $OHCCl-COH-CO_2C_2H_5$
II $OH-C=C-CO_2C_2H_5$ $(OH)_2C-CCl-CO_2C_2H_5$

la réaction I conduisant à l'ester trichlorométhylhydroxy-cétoparaconique ; la réaction II à l'ester trichlorométhylchloro-cétoparaconique.

Essai I. — On traite 30 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/10 mol.) par 40 cm³ d'eau de Javel à 58° et chauffe au bain-marie pendant 6 heures en agitant mécaniquement. L'ester solide se dissout peu à peu et il se sépare une huile plus lourde que l'eau. La couche supérieure aqueuse contient de l'acide oxalique dont la formation ne peut résulter que de l'ouverture, par double hydrolyse, du cycle de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique. Quant à l'huile obtenue, elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, ne fait pas effervescence avec le bicarbonate de potassium, mais décolore l'eau de brome. Le produit obtenu, neutre, renferme donc une double liaison non énolique. Nous retrouverons et étudierons ce produit qui n'est autre que l'ester trichlorométhyl-α-chloracrylique (voir p. 17).

Essai II. — On dissout 30 g. du même ester (1/10 mol.) dans 150 cm³ d'acide acétique. Puis on verse, par petites portions en agitant fortement 40 cm³ d'eau de Javel à 58°. On observe un léger échauffement, la solution restant homogène. On prolonge l'agitation pendant encore 1 heure après la fin de l'addition. Par addition d'eau, il se forme une émulsion qui se résoud rapidement et se sépare sous forme d'une huile que l'on décante. La couche aqueuse ne renferme pas d'acide oxalique. La couche huileuse est extraite à l'éther et lavée à l'eau. On sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium anhydre, puis chasse l'éther. Il reste une huile très visqueuse, qui ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer, mais fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Cette huile que nous étudierons plus loin (p. 16) n'est autre que l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique. La réaction de fixation de l'acide hypochloreux s'est donc produite selon le processus II :



2. — Méthode indirecte.

1. — Ester trichlorométhyl-bromo-cétoparaconique.

$CCl_3(C_3HO_3)CBr - CO_2C_2H_5 = 368,5.$

L'ester trichlorométhyl-cétoparaconique possède, comme nous l'avons déjà vu, un hydrogène très mobile (acidimétrie, énolisation, etc...) dont la substitution par un atome de brome résulte, en fait, de l'addition d'une molécule de brome sur la double liaison énolique. D'ailleurs, la bromuration s'effectue aussi aisément lorsque l'on met l'ester en œuvre sous forme d'énolate de potassium :

$$OHCH = CH - CO_2C_2H_5 \qquad OHCHBr - CHBr - CO_2C_2H_5$$
$$HBr + OHCH - CHBr - CO_2C_2H_5$$

On met en suspension 100 g. d'esther trichlorométhyl-cétoparaconique (1/3 mol.) dans 1 litre d'eau. On refroidit extérieurement par de l'eau glacée et agite mécaniquement tout en versant goutte à goutte le brome à l'aide d'une ampoule. Au début, le brome réagit rapidement, avec décoloration immédiate. L'ester devient alors pâteux, puis visqueux, et enfin liquide. Vers la fin de la réaction, la brome réagit de plus en plus difficilement (décoloration moins rapide). On arrête l'opération lorsque la coloration brune due à l'excès de brome dans la couche aqueuse persiste. Dans cette dernière, on décèle la présence d'acide bromhydrique et d'acide oxalique (14 g. d'oxalate de calcium, soit environ 1/9 de mol.) dont on ne peut expliquer la présence qu'en admettant une rupture du cycle cétoparaconique. Nous attribuons cette fragilité caractéristique du cycle cétolactonique à la substitution par un atome de brome de l'atome d'hydrogène en β du complexe β-cétonique. La couche huileuse est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer les traces d'acide bromhydrique et de brome qu'elle peut encore contenir, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée au bain-marie. Le résidu est une huile brunâtre I, très visqueuse, qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Cependant, elle fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Par action de l'eau à l'ébullition, on constate dans la couche aqueuse l'apparition d'acide oxalique. L'huile I s'hydrolyse donc à chaud, ce qui démontre bien la fragilité du cycle du nouveau produit obtenu. D'après les analyses, nous pouvons conclure que cette huile II est un mélange constitué en majeure partie par l'ester trichlorométhyl bromo-cétoparaconique, et en faible quantité, par le produit résultant de l'hydrolyse de ce der-

nier essai. Si l'on abandonne cette huile quelques jours à l'air, on observe la cristallisation d'un peu d'acide oxalique. C'est pour éliminer ce dernier acide, ainsi que la petite quantité d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique qui aurait pu se dissoudre dans l'huile I que nous avons entrepris l'essai suivant. On met en suspension 100 g. d'ester (1/3 de mol.) dans un litre d'eau et après avoir refroidi extérieurement, on verse goutte à goutte le brome comme dans l'essai précédent; la réaction étant terminée (mêmes observations que dans l'essai précédent) on extrait la couche huileuse à l'éther et lave la solution éthérée plusieurs fois à l'eau, de façon à éliminer tout l'acide bromhydrique ainsi que le brome dissous. Il peut alors rester dans cette couche éthérée, soit de l'acide oxalique, soit de l'ester non entré en réaction, ce dernier étant peu soluble dans l'eau. Nous avons donc pensé qu'en traitant la solution éthérée avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, nous pourrions éliminer cet ester à l'état d'énolate de potassium et l'acide oxalique à l'état d'oxalate de potassium. L'addition de bicarbonate détermine en effet une forte effervescence et elle est continuée jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

La solution aqueuse obtenue contient, outre du bicarbonate en excès, l'énolate de potassium de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique et de l'oxalate acide de potassium en quantité telle que nous sommes conduit à admettre que le bicarbonate de potassium a, non seulement neutralisé l'acide oxalique qui restait dissous dans l'huile I, quantité d'ailleurs très faible, mais, qu'il a, en plus, provoqué la rupture du cycle cétoparaconique de l'ester bromé contenu dans cette huile. Après avoir lavé la solution éthérée à l'eau pour enlever toute trace de bicarbonate, on sèche sur sulfate de sodium anhydre, puis on chasse l'éther. Il reste alors un liquide jaune orangé très mobile qui ne fait plus effervescence avec une solution de bicarbonate de potassium et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Il distille à 132° sous 18 mm. et décolore l'eau de brome : il possède donc une double liaison. Nous étudierons cette huile plus loin (p. 14). Le rendement de la bromuration ne dépasse pas 66 o/o, ce qui doit être attribué en majeure partie à la rupture du cycle cétoparaconique (33 o/o d'acide oxalique) de l'ester trichlorométhyl-bromo-cétoparaconique, qui s'hydrolyse en effet, très facilement, sous l'action de l'eau à l'ébullition. Cette extrême fragilité du cycle est sans doute due, non pas tellement à la présence de l'atome de brome substituant de l'atome d'hydrogène II de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, mais surtout à la nature de la chaîne latérale, fixée en I sur le cycle (CCl_3). En effet, la stabilité du cycle des esters phényl-bromocétoparaconiques (J. Suprin) et hexyl-bromocétoparaconiques (R. Ritter) est très supérieure à celle du cycle de l'ester trichlorométhyl-bromocétoparaconique; au cours de la préparation des esters bromés correspondants, on n'observe pas, en effet, de coupure oxalique.

L'un des buts principaux de cette étude était de chercher à substituer l'atome de brome de l'ester trichlorométhyl-bromocétoparaconique par le groupe hydroxyle en vue d'aboutir au cycle hydroxytétronique de l'acide ascorbique. Malheureusement, tous les agents d'hydrolyse que nous avons mis en œuvre provoquent tout d'abord la rupture du cycle avant d'éliminer le brome. Nous décrivons dans les paragraphes suivants les divers essais d'hydrolyse que nous avons effectués.

Action de l'ammoniaque. — On verse par petites portions sur 36 g. d'ester bromé (1/10 mol.) 50 cm³ d'ammoniaque concentrée. A chaque addition d'ammoniaque, on observe un fort échauffement et la précipitation d'un produit solide. A la fin de l'addition, on refroidit de façon à pouvoir extraire à l'éther. La solution éthérée obtenue est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. On chasse ensuite l'éther et recueille 27 g. d'une huile brunâtre, distillant à 132° sous 19 mm et que nous avons identifiée avec l'ester trichlorométhyl bromacrylique.

Dosages d'halogènes : Tr. o/o : Cl, 35,5-35,7. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_3Br$: Cl, 36. — Tr. o/o : Br, 26-27. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_3Br$: Br, 26,9.

Avec la solution aqueuse épuisée à l'éther, il reste de l'acide oxalique précipité sous forme d'oxalate d'ammonium. Un dosage de ce dernier acide donne 10 g. 5 d'oxalate de calcium. L'addition de l'ammoniaque provoque donc une rupture presque complète du cycle. Cette réaction peut servir de méthode générale de préparation des esters halogénés de l'acide acrylique et de ses homologues supérieurs. En effet, G. Fischhof a obtenu, à partir de l'ester bromocétoparaconique, l'ester α-bromacrylique, J. Suprin, à partir de l'ester phénylbromocétoparaconique, l'ester α-bromocinnamique et R. Ritter, à partir de l'ester hexyl-bromocétoparaconique, l'ester hexyl-α-bromacrylique.

Action de la phénylhydrazine sur l'ester bromé. — On fait réagir 36 g. de produit bromé (1/10 mol.) en solution dans 50 cm³ d'alcool avec 20 g. de phénylhydrazine. On observe, en même temps qu'un fort échauffement, la précipitation d'un produit blanc que l'on essore après refroidissement (27 g.). Le filtrat alcoolique évaporé sous vide abandonne 28 g. d'une huile qui distille sous un vide de 18 mm à 132° et qui n'est autre que l'ester trichlorométhyl-bromacrylique. Une cryoscopie nous le confirme :

Tr. : M, 292-294. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_3Br$: 296,5.

La phénylhydrazine a donc provoqué une hydrolyse avec rupture du cycle. Le produit solide obtenu est l'oxalylphénylhydrazine.

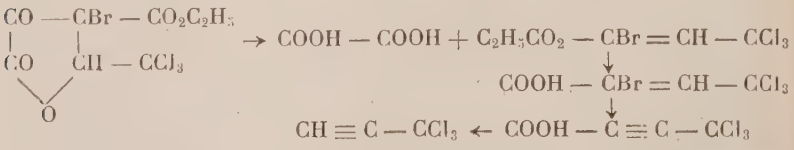
Action de la soude à 10 0/0 à chaud. — On chauffe au bain-marie pendant 6 heures un mélange de 36 g. (1/10 mol.) de produit bromé et d'une solution de soude à 10 o/o contenant 20 g. de soude (1/2 mol.). Après refroidissement, on extrait la solution à l'éther de façon à éliminer de la solution tout produit neutre. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée. Il reste une huile (22 g.) qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et qui distille à 132° sous 18 mm. C'est donc l'ester trichlorométhyl-α-bromacrylique. La solution aqueuse renferme, à côté de bromure de sodium, de l'oxalate de sodium.

Action de la soude à 33 0/0 à froid. — On verse par petites portions une solution de 40 g. de soude (1 mol.) à 33 o/o sur 74 g. d'ester bromé (2/10 de mol.) en refroidissant extérieurement par un mélange réfrigérant. La solution brunit fortement et s'échauffe. L'ester bromé se dissout peu à peu. A la fin de l'addition, la solution est devenue homogène. On extrait à l'éther pour éliminer de la solution les produits neutres qui auraient pu se former. L'évaporation de la solution éthérée n'abandonne aucun résidu. La réaction ne donne donc aucun produit neutre, tout au moins soluble dans l'éther. La solution aqueuse contient de l'oxalate et du bromure de sodium. Par acidification à l'acide sulfurique à 20 o/o, il se précipite une huile brunâtre que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition des ions SO^{4--}, puis séchée sur sulfate de sodium. Par évaporation, on obtient 38 g. d'une huile brunâtre, légèrement visqueuse, qui fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et provoque de fortes brûlures sur la peau. Abandonnée à l'air, elle laisse déposer, au bout de quelques jours, de magnifiques cristaux transparents qui recristallisent dans le chloroforme en paillettes fondant à 105°. Ce dernier corps, que colore l'héliantine, fait effervescence avec le bicarbonate de potassium.

Titrimétrie : Tr. : M, 190-183. — Calc. pour $C_4HO_2Cl_3$: 187,5.
Dosages de C et H : Tr. o/o : C, 25,7-25,6. — Calc. pour $C_4HO_2Cl_3$: 25,7. — Tr. o/o : H, 0,88-0,45. — Calc. pour $C_4HO_2Cl_3$: 0,53.

Nous sommes donc en présence de l'acide trichlorotétrolique. On répète la même expérience dans un plus grand récipient, mais sans refroidissement extérieur. On note un très fort échauffement et la solution entre en ébullition. Une bonne partie de la vapeur s'étant dégagée, la température s'élève rapidement et il se produit une inflammation spontanée avec production intense de noir de fumée. Au fond du ballon, on retrouve une masse solide constituée par un mélange de bromure, de chlorure, d'oxalate et de carbonate de sodium. Le produit semble donc s'être totalement décomposé et nous avons cherché à préciser les différentes phases de la réaction. Dans ce but,

nous avons d'abord fait agir la même solution de soude sur l'ester trichlorométhyl-α-bromacrylique. Nous avons observé également une inflammation spontanée avec production de noir de fumée. L'action de la soude à 33 o/o sur l'acide trichlorotétrolique provoque aussi cette même inflammation spontanée qui se produit d'ailleurs d'autant plus facilement que la soude est plus concentrée. Rapprochant la présence de carbonate de soude dans le résidu et la propriété connue des acides acétylène-carboxyliques de se décarboxyler facilement sous l'action de la soude caustique à chaud, nous pensons pouvoir expliquer l'inflammation spontanée par la formation de trichlorométhyl-acétylène, conformément aux réactions suivantes :



Ce dernier produit que nous n'avons pu isoler, même en renouvelant nos essais sous azote, peut :

— soit se décomposer à chaud,

— soit, sous l'action de la soude, s'hydrolyser en $COOH-C\equiv CH$, lequel se décarboxyle pour donner de l'acétylène dont l'inflammation pourrait être déterminée, dans ce cas, par une impureté spontanément inflammable, par exemple, $CCl\equiv CH$.

2. — Ester trichlorométhyl-4 chloro-3 cétoparaconique.

$$CCl_3(C_3HO_3)CCl-CO_2C_2H_5$$

Nous avons vu précédemment que l'action du brome sur l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique augmentait notablement la fragilité du cycle cétoparaconique, c'est pourquoi nous avons voulu rechercher si, en remplaçant le brome par du chlore, cette fragilité subsistait.

On fait passer un courant de chlore dans une suspension de 100 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/3 mol.) dans 1 litre d'eau refroidie extérieurement et agitée mécaniquement. Au début, tout le chlore est absorbé et l'ester devient pâteux, puis visqueux et enfin liquide. La fin de la réaction est marquée par la coloration jaune qui indique la saturation en chlore de la solution aqueuse surnageante. On arrête l'opération et fait passer dans le liquide un courant d'air qui chasse le chlore dissous ainsi qu'une bonne partie de l'acide chlorhydrique formé. On sépare par décantation les deux couches formées : la couche supérieure I, aqueuse, contient de l'acide chlorhydrique et des traces d'acide oxalique ; la couche inférieure II, huileuse, est reprise à l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs

fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Le résidu III est un liquide jaune clair, très visqueux, qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Cependant, il fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Soumis à un essai de distillation sous vide, il se décompose. Abandonné quelques jours à l'air, il laisse déposer un abondant précipité blanc (IV) qui, après essorage et séchage, fond à 95-100°. Ce produit fond dans l'eau bouillante sans se dissoudre et, après refroidissement, aucune cristallisation ne se produit, même après amorçage. La recherche de l'acide oxalique dans les eaux-mères est positive. Il y a donc eu rupture du cycle cétoparaconique par double hydrolyse, avec production d'acide oxalique et d'une huile (V) que nous étudierons plus loin et qui est l'ester trichlorométhyl-α-chloracrylique. Dans l'alcool, le produit se dissout mais, par refroidissement, il n'y a aucune recristallisation. L'addition d'eau à la solution alcoolique provoque la séparation d'une huile incristallisable. La solution hydro-alcoolique renferme de l'acide oxalique. On peut donc conclure que l'alcool à chaud ou bien l'eau bouillante provoque la rupture du cycle cétoparaconique du produit IV. Les essais de recristallisation ayant échoué, nous avons purifié le produit en le lavant simplement au chloroforme. Il ne donne alors aucune coloration avec le perchlorure de fer, mais fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Nous avons cherché à le doser à l'aide d'une solution de potasse ou de soude titrée en présence de phénolphtaléine. Le produit (IV) étant très peu soluble dans l'eau, nous avons effectué le dosage dans l'alcool.

Titrimétrie : Tr. : M, 345-348. — Calc. pour $C_8H_8O_6Cl_4$: 342.

Le résultat de ces dosages semble nous indiquer que le produit IV fondant entre 95 et 100° n'est autre que le monohydrate de l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique. Quant à l'huile III elle-même, elle fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et se scinde par l'action de l'eau à l'ébullition en acide oxalique et huile (V). Ce serait donc, comme le prouvent également les dosages ci-dessous, l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique anhydre.

Titrimétrie. — Tr. : M, 318-317. — Calc. pour $C_8H_6O_5Cl_4$: 324.

On met en suspension dans 1 litre d'eau 110 g. (1/3 mol.) d'énolate de potassium de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, puis fait passer un courant de chlore en refroidissant et agitant mécaniquement. Au début, le chlore s'absorbe rapidement. L'énolate se liquéfie peu à peu et donne sur la fin une huile visqueuse jaune. On arrête l'opération lorsque la solution aqueuse surnageante est fortement saturée de chlore. On observe alors deux couches : la couche supérieure aqueuse contient du chlorure de potassium, mais pas d'acide oxalique. La couche inférieure huileuse est reprise à l'éther ; la

solution éthérée est lavée à l'eau pour éliminer complètement les traces de chlorure de potassium, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu est une huile jaunâtre (100 g.) qui présente les mêmes caractéristiques que l'huile III précédente.

La chloruration de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique ou de son énolate de potassium se fait avec un très bon rendement et il semble, d'autre part, que le cycle cétoparaconique de l'ester chloré soit plus stable que celui de l'ester bromé, puisque, au cours de la chloruration, nous n'avons pas observé la formation d'acide oxalique, indice de fragilité du cycle. Comme nous l'avons fait pour l'ester bromé, nous allons, dans ce qui suit, étudier l'action des différents agents hydrolysants sur l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique.

L'action du bicarbonate de potassium, de l'ammoniaque, de la phénylhydrazine et de la soude à 10 o/o sur le dérivé chloré, ne diffère pas de celle que nous avons observée sur le produit bromé. Nous observons la formation d'acide oxalique et d'une huile jaune clair qui distille sous 18 mm., à 122°, ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et ne fait plus effervescence avec le bicarbonate de potassium. Elle absorbe cependant le brome. Les différents dosages que nous avons effectués nous indiquent que nous sommes en présence de l'ester trichlorométhyl-α-chloracrylique.

Dosage de Cl : Tr. o/o : Cl, 55,8. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_4$: 56,3.
Masse moléculaire (cryoscopie acide acétique) : Tr. M, 246-250. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_4$: 252.

L'action de la soude à 33 o/o à froid nous conduit aux mêmes résultats que pour le produit bromé, c'est-à-dire à l'acide trichlorotétrolique (F. 105°). De même, l'action de la soude à 33 o/o à chaud nous conduit à une réaction fortement exothermique, suivie d'inflammation spontanée avec production de noir de fumée.

3. — Essai de décarboxylation des esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo)-cétoparaconique.

Nos essais de préparation de l'ester trichlorométhyl-hydroxy-cétoparaconique à partir des esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo) cétoparaconiques ayant échoué, nous avons cherché à l'obtenir par hydrolyse directe des trichloro (bromo)-méthyl-cétobutyrolactones préparées par simple décarboxylation de leurs esters.

Dans un ballon de 500 cm³, surmonté d'un réfrigérant à reflux, muni d'un dispositif permettant de recueillir les gaz dégagés au cours de la réaction, on chauffe pendant 6 heures 37 g. d'ester bromé (1/10 mol.), avec 200 cm³ d'HCl à 50 o/o. A aucun moment, il ne se forme de solution homogène et il se dégage en tout 100 cm³ de CO_2.

La solution aqueuse séparée de la couche huileuse est neutralisée par le bicarbonate de potassium, puis rendue légèrement acétique. Elle donne un précipité d'oxalate de calcium par addition de chlorure de calcium. Il y a donc eu hydrolyse de l'ester bromé avec coupure oxalique, ce qui explique la résistance de la fonction ester à la décarboxylation. On extrait l'huile à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau pour éliminer toute trace d'HCl, puis séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et recueille un résidu huileux (20 g.) qui distille à 132° sous 18 mm.

Masse moléculaire : (Cryoscopie acide acétique) : Tr. : M, 294. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_3Br$: 296,5.

Le produit obtenu est donc l'ester trichlorométhyl-α-bromacrylique. Un essai avec l'ester chloré nous a conduit à l'ester trichlorométhyl-α-chloracrylique.

Nous pouvons donc conclure que, sous l'action des acides minéraux à l'ébullition, les esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo) cétoparaconiques sont immédiatement hydrolysés, avec double ouverture du cycle et production, d'une part, d'acide oxalique, et d'autre part, d'ester trichlorométhyl-α-chloro (ou bromo)-acrylique. Pour cette raison, ils ne peuvent donner lieu à la réaction habituelle de coupure cétonique des esters β-cétoniques. Cependant, il convient de noter que J. Suprin (ester phényl chloro-cétoparaconique) et G. Fischhof (esters bromo-ou chloro-cétoparaconiques) ont réussi à obtenir les produits de décarboxylation correspondants, c'est-à-dire les halogéno-cétobutyrolactones.

Nous avons, dans le chapitre précédent, décrit les différents essais tentés pour parvenir à la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone en prenant comme point de départ l'ester bromé ou l'ester chloré. Devant les résultats négatifs obtenus, nous avons emprunté une nouvelle voie qui consiste à passer par la trichlorométhyl-cétobutyrolactone, produit de décarboxylation de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

II. — RECHERCHES RELATIVES A L'OBTENTION ET A L'ÉTUDE DE LA TRICHLORORÉTHYL-CÉTOBUTYROLACTONE

A. — Essais de décarboxylation de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

On chauffe à reflux 30 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique avec 100 cm³ d'HCl à 50 o/o. On recueille les gaz qui se dégagent sur une cuve d'eau salée. A aucun moment, au cours du chauffage, la

solution ne devient homogène. Dès que l'ester est devenu pâteux (90°), il est immédiatement attaqué par l'acide et il se produit un abondant dégagement gazeux. On recueille en tout 2 litres de CO_2. On arrête l'opération lorsqu'il commence à se dégager un peu d'oxyde de carbone, soit après 2 heures environ. A la fin de l'opération, le mélange est séparé en 2 couches : couche aqueuse supérieure, et, au-dessous, masse brunâtre pâteuse. Si on décante à chaud, on constate au cours du refroidissement de la solution aqueuse, la cristallisation d'un produit blanc (3 g.). Quant à la masse brunâtre, elle se solidifie par refroidissement. Un essai de cristallisation dans l'eau ne donne pas de résultat. Dans le chloroforme, le produit est très peu soluble, mais, par contre, les impuretés brunâtres se dissolvent. Il est ainsi possible de purifier ce produit par simple lavage ; deux lavages successifs permettent d'obtenir un beau produit blanc fondant à 186°, qui donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Il fixe le brome et ne fait pas effervescence avec le bicarbonate de potassium avec lequel il donne une coloration jaune.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 27,2. — Calc. pour $C_5H_3O_3Cl_3$: 27,5. — Tr. o/o : H, 1,2. — Calc. pour $C_5H_3O_3Cl_3$: 1,4.

Le produit obtenu est donc bien la trichlorométhyl-cétobutyrolactone. Si, dans notre cas, et aussi dans celui de G. Fischhof (ester cétoparaconique), la décarboxylation se fait aisément, elle n'a pu, au contraire, être réalisée jusqu'ici avec les esters phényl-cétoparaconiques (J. Suprin) et hexyl-cétoparaconiques (R. Ritter).

B. — Essai d'halogénation de la trichlorométhyl-cétobutyrolactone et de substitution du groupe hydrogène à l'atome d'halog ène.

a) **Action du brome sur la trichlorométhyl-cétobutyrolactone.** — Comme nous l'avons indiqué précédemment, la cétobutyrolactone fixe directement le brome avec formation d'un produit de substitution dont nous avons fait l'étude.

On coule goutte à goutte sur 43 g. de trichlorométhyl-cétobutyrolactone (1/5 mol.) mis en suspension dans 430 cm³ environ d'eau, 16 cm³ de brome. Au début le brome est rapidement absorbé et la masse solide devient d'abord pâteuse, puis liquide. Il se forme alors deux couches : une couche supérieure aqueuse, une couche inférieure huileuse. La fin de la réaction est marquée par la persistance de la coloration brune de la couche aqueuse. On élimine l'excès de brome et d'HBr, en faisant passer un courant d'air dans le mélange. Après décantation, on reprend la couche huileuse à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium et évaporée. On recueille un résidu huileux de 60 g., lequel, sous vide sulfurique,

laisse peu à peu déposer un produit cristallisé jaunâtre, fondant après recristallisation à 60°. Il fait effervescence avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer, ce qui conduit à lui attribuer une structure énolique. Le produit est recristallisé trois fois dans le chloroforme, sans variation de point de fusion ; le produit, bien blanc, est alors analysé.

Dosages de C et de H : Tr. o/o : C, 20,2. — Calc. pour $C_5H_2OCl_3B_3r$, 20,2. — Tr. o/o : H, 0,7. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 0,67.

P. M. (titrimétrie) : Tr. : M, 290-298. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 296,5.

Dosages de Cl et de Br : Tr. o/o : Cl, 36,5. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$: Cl, 35,9. — Tr. o/o : Br, 26,6. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$: Br, 26,9.

Nous sommes donc bien en présence de la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone.

b) **Action du bicarbonate de potassium sur la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone.** — Comme nous l'avons remarqué auparavant, la bromocétobutyrolactone fait effervescence avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et donne une solution jaune dans laquelle nous n'avons pas trouvé d'acide oxalique, ce qui prouve la grande stabilité du cycle cétobutyrolactonique (l'acide ascorbique lui-même résiste aux agents hydrolysants tels que la soude concentrée). C'est en voulant reprécipiter la bromocétobutyrolactone de cette solution par HCl à 50 o/o que nous avons effectivement constaté la précipitation d'une huile qui, peu à peu, se solidifiait, mais qui, une fois recristallisée dans le chloroforme ne fondait plus à 58°, mais à 148°. Ce produit donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer et fait aussi effervescence avec CO_3HK.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 20,8. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3$ Br, 20,2. — Tr. o/o : H, 0,81. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 0,67.

Il résulte de ces analyses que la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone existe sous deux formes isomériques fondant l'une à 58°, l'autre à 148°. Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone, ne nous ont pas permis d'obtenir la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone. Ces derniers essais seront cependant repris.

CONCLUSIONS

Nous avons montré, au cours des recherches décrites dans notre exposé, que les aldéhydes acycliques renfermant un ou plusieurs atomes d'halogènes dans leur chaîne, ainsi que les aldéhydes alcools acycliques

pouvaient se condenser avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique pour donner naissance à des esters alcoyl-cétoparaconiques. Nous avons ainsi établi avec R. Durand et G. Fischhof (formol), R. Ritter (œnanthol), J. Suprin (aldéhyde benzoïque) que les aldéhydes en milieu aqueux et à température ordinaire peuvent se condenser avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique suivant la théorie émise par H. Gault selon laquelle les aldéhydes réagissent avec les composés énoliques sous leur forme d'hydrate.

D'autre part, en rapprochant les résultats de nos recherches de eux de R. Durand, G. Fischhof, J. Suprin, R. Ritter, nous avons essayé de déterminer l'influence de la présence et de la nature de la chaîne latérale sur le comportement chimique du cycle cétolactonique et nous avons constaté les faits suivants :

Il semble que l'on puisse grouper les quatre séries de composés cétoparaconiques étudiés en deux catégories que nous représentons ci-après par leurs premiers termes :

1° L'ester cétoparaconique et l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique :

2° L'ester phénylcétoparaconique et l'ester hexyl-cétoparaconique.

La substitution de l'atome d'hydrogène énolique des esters cétoparaconiques par un atome d'halogène confère au cycle cétolactonique une extrême fragilité. Néanmoins, cette fragilité est nettement plus grande dans la première catégorie puisque nous constatons une rupture du cycle au cours même de la préparation de ces esters bromés, alors que la bromuration des esters de la deuxième catégorie ne provoque aucune rupture du cycle.

La fragilité des esters halogénés nous a d'ailleurs permis de mettre au point une méthode de préparation des esters α-bromacryliques $R - CH = CBr - CO_2C_2H_5$ par simple action de l'ammoniaque sur les esters bromés ou chlorés.

En outre, les esters cétoparaconiques se décarboxylent très aisément lorsqu'ils appartiennent à la première catégorie, en donnant naissance aux cétobutyrolactones correspondantes, alors que les esters de la deuxième catégorie donnent lieu à des réactions de décomposition sans qu'il ait été possible jusqu'à présent d'isoler les cétobutyrolactones.

Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis la trichlorométhyl-bromo-cétobutyrolactone ne nous ont pas permis d'obtenir la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone : ces derniers essais seront cependant repris.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phénoplasts échangeurs d'ions.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mars 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 4e TRIMESTRE. Nº D'ORDRE 1274. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. Nº 2196. — 12-1950.